



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 43/13, 41/05, B01J 29/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/47845 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02281 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1998 (17.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 320.9 24. April 1997 (24.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02281 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1998 (17.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 320.9 24. April 1997 (24.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02281 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1998 (17.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 320.9 24. April 1997 (24.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: SINGLE-STEP METHOD FOR PRODUCING GLYCOL MONOETHERS FROM OLEFINS (54) Bezeichnung: EINSTUFIGES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLYKOLMONOETHERN AUS OLEFINEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing glycol monoethers from olefins, wherein said olefins are reacted with an epoxidation reagent in the presence of organic compound containing hydroxyl groups in a mixture of epoxidation catalysts and alkoxylation catalysts.</p> (57) Zusammenfassung <p>Herstellung von Glykolmonoethern aus Olefinen, indem man die Olefine mit einem Epoxidierungsreagenz bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen an einer Mischung aus Epoxidierungskatalysatoren und Alkoxylierungskatalysatoren umsetzt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Einstufiges Verfahren zur Herstellung von Glykolmonoethern aus Olefinen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glykolmonoethern aus Olefinen. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Katalysatormischung, welche bei dem

10 erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gelangt.

Glykolmonoether finden breite technische Anwendung als Lösungsmittel, Absorptionsflüssigkeiten in der Gaswäsche, Frostschutzmittel, Hydraulikflüssigkeiten, Gleitmittel, Weichmacher, Ten-

15 side, Vorstufen für Faserprodukte wie etwa Polyester oder Urethane, Zusatzstoffe für Druckfarben sowie in kosmetischen Produkten und Körperpflegemitteln.

Wichtigste Produkte sind die entsprechenden Glykolether des

20 Ethylens und Propens. Gewöhnlicherweise stellt man diese Glykol-ether durch Umsetzen von Epoxiden der zugrundeliegenden Olefine mit den entsprechenden Alkoholen her.

Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist, daß man mehrstufig zu-

25 nächst aus den Olefinen die Epoxide herstellen muß, um danach bei höherer Temperatur mit z.B. Schwefelsäure die Epoxide ringöffnend mit Alkoholen zur Reaktion zu bringen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfacheres Herstellungsverfahren für Glykolmonoether bereitzustellen. Überraschen-

30 derweise wurde nunmehr festgestellt, daß man die vorgenannten Nachteile überwinden kann, wenn man in einer einfachen einstufigen Synthese Olefine mit einem üblichen Epoxidierungsreagenz an geeigneten Epoxidierungskatalysatoren umsetzt und gleichzeitig

35 die Anwesenheit von hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen wie Alkoholen und sauren oder basischen Alkoxylierungskatalysatoren zuläßt. Dabei werden die intermediär gebildeten Epoxide in situ an den zugesetzten Alkoxylierungskatalysatoren zu Glykolmonoethern umgesetzt.

40 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Glykolmonoethern aus Olefinen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine mit einem Epoxidierungsreagenz bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen

45 an einer Mischung aus Epoxidierungskatalysatoren und Alkoxylierungskatalysatoren umsetzt.

Als Epoxidierungskatalysatoren in der Katalysatormischung kommen vorzugsweise titanhaltige Silikate oder titan-, vanadium-, germanium- oder zinnhaltige Zeolithe in Betracht, insbesondere Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL-, BEA-, MTW-, TON-, FER- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Derartige Epoxidierungskatalysatoren sind beispielsweise beschrieben in der DE-A 44 25 672, Die genannten Titan- oder Vanadiumsilikalite können gemäß DE-A 44 25 672 Edelmetall wie Platinmetalle in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% enthalten, insbesondere ist dies bei Verwendung einer Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung als Epoxidierungsreagenz vorteilhaft.

Als Alkoxylierungskatalysatoren in der Katalysatormischung kommen vorzugsweise saure Katalysatoren in Form von Mineralsäuren oder von festen sauren Heterogenkatalysatoren und feste basische Katalysatoren in Betracht.

Beispiele für Mineralsäuren sind Schwefelsäure, Salzsäure und ortho-Phosphorsäure; genügend acide organische Sulfonsäuren und Carbonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Tri-fluoressigsäure sollen hier mit zu den Mineralsäuren gerechnet werden.

Besonders geeignet sind feste Alkoxylierungskatalysatoren, d.h. solche, die sich nicht im Reaktionsmedium lösen und bei der Umsetzung als feste Phase (als Heterogenkatalysatoren) vorliegen.

Bevorzugt werden feste saure Heterogenkatalysatoren auf Basis von geträgerten Mineralsäuren, polymeren sauren Ionenaustauscherharzen, Kompositen aus sauren Ionenaustauscherharzen in anorganischen Materialien, sauren Metalloxiden oder sauren Zeolithen. Beispiele für solche Heterogenkatalysatoren sind saure Schichtsilikate vom K10-Typ, saure Metalloxide, wie sie von Arata in Appl. Catalysis A: General 146 (1996), 3-32, beschrieben werden, und saure Zeolithe vom Strukturtyp MFI (z.B. Zeolith H-ZSM-5), MEL, MFI/MEL, BEA (z.B. H-B- β -Zeolith), MOR, FER, NES, ERI, OFF, MAZ, FAU, TON, CHA, RUT, BOG, LTA, NON, MTN, HEU, AFI, MTW, DOH, EUO, MTT, RHO, CAN, LTL, GIS, GME, VFI, EMT, DDR, SGT, CON, ZON oder MFS.

Bevorzugt werden weiterhin feste basische Katalysatoren auf Basis von Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden oder -hydroxiden, geträgerten Basen, polymeren basischen Ionenaustauscherharzen, Dentrimeraminen, Talciten oder Hydrotalciten.

Die beschriebene Katalysatormischung enthält in der Regel 1 bis 99 Gew.-Teile Epoxidierungskatalysatoren und 99 bis 1 Gew.-Teile Alkoxylierungskatalysatoren, wenn letztere in fester Form, d.h. als Heterogenkatalysatoren, vorliegen. Bevorzugte Bereiche für die Anteile dieser beiden Katalysatorsorten sind 5 bis 95 Gew.-Teile : 95 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere 20 bis 80 Gew.-Teile : 80 bis 20 Gew.-Teile. Die beschriebene Katalysatormischung kann darüber hinaus noch weitere übliche Hilfsstoffe enthalten. Liegen freie Mineralsäuren als Alkoxylierungskatalysatoren vor, beträgt der Anteil von Epoxidierungskatalysatoren zu Alkoxylierungskatalysatoren normalerweise 90 bis 99,999 Gew.-Teile : 10 bis 0,001 Gew.-Teile, insbesondere 99 bis 99,99 Gew.-Teile : 1 bis 0,01 Gew.-Teile.

Da die beschriebene Mischung aus den festen Epoxidierungskatalysatoren und den festen Alkoxylierungskatalysatoren neu ist, ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Katalysatormischung zur einstufigen Epoxidierung und Alkoxylierung von Olefinen aus 1 bis 99 Gew.-Teilen Epoxidierungskatalysatoren und 99 bis 1 Gew.-Teilen festen Alkoxylierungskatalysatoren.

Als Epoxidierungsreagenz für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich vor allem wäßriges Wasserstoffperoxid oder eine Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung, der Einsatz von Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen zur Epoxidierung ist beispielsweise in der DE-A 44 25 672 beschrieben. Als Epoxidierungsreagenz sind jedoch auch organische Persäuren oder Hydroperoxide geeignet.

Als hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen kommen prinzipiell jegliche Mono- und Polyhydroxyverbindungen mit ausreichender O-H-Acidität in Betracht. Bevorzugt werden lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkanole, C₅- bis C₈-Cycloalkanole und C₇- bis C₂₀-Arylalkanole. Beispiele für solche Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, iso-Pentanol, sec.-Pentanol, tert.-Pentanol, neo-Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, iso-Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, Cyclooctanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Phenylpropanol und 4-Phenylbutanol. Es können auch Mischungen der genannten Alkohole eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt werden C₁- bis C₈-Alkanole.

Die hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen werden, bezogen auf die Äquivalente an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen des Olefins, in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß,

meist zusätzlich als Lösungsmittel, eingesetzt. Reagieren die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen auch mit zusätzlichen funktionellen Gruppen in den Olefinen, so ist entsprechend mehr einzusetzen.

5

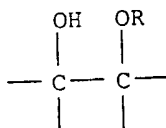
Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylacrylsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße zur Herstellung von Glykolmonoethern aus linearen oder verzweigten C₂-bis C₅-Alkenen, insbesondere Propen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Glykolmonoether weisen die Struktureinheit

40



auf, wobei R der Rest der eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindung ist. Meist liegen die Glykolmonoether als Isomerengemische vor, bei denen die OH- und die OR-Gruppe jeweils vertauscht sind.

5

Die Reaktionsbedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren in Bezug auf Temperatur, Druck, Zugabemodus der Einsatzstoffe und Umsetzungsdauer schwanken in Abhängigkeit von den Strukturen der Einsatzstoffe. Als allgemeine Regel kann aufgestellt werden, daß

5 mit steigender Kettenlänge oder zunehmender Molekülgröße von eingesetzten Olefinen und eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen die Reaktivität des Systems abnimmt und die Reaktionsbedingungen somit verschärft werden müssen.

- 10 Typische Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von linearen oder verzweigten C₂- bis C₅-Alkenen, welche unter Normalbedingungen meist gasförmig sind, mit wäßrigem H₂O₂ in Anwesenheit von C₁- bis C₈-Alkanolen, die normalerweise hierbei in überschüssiger Menge vorliegen, sind folgende: Temperatur -30°C bis +80°C, insbesondere
- 15 -10°C bis +50°C, unter Eigendruck bei Umsetzungstemperatur, Umsetzungsdauer 1 bis 10 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich im Labormaßstab und im großtechnischen Maßstab durchführen. Man kann dabei diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. In Bezug auf den Kontakt

20 der Reaktionspartner mit der Katalysatormischung bietet sich sowohl eine Slurry- als auch eine Festbettfahrweise an. Die Umsetzung kann in gasförmiger, flüssiger oder überkritischer Phase erfolgen, wobei die flüssige Phase bevorzugt wird.

- 25 Vorteilhaft ist ferner, daß bei Verwendung von heterogenen Epoxidierungs- und Alkoxylierungskatalysatoren desaktivierte Katalysatoren durch Wäsche mit dem zur Reaktion einzusetzenden Alkohol oder thermisch oxidativ regenerierbar sind.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren liefert in vielen Fällen praktisch vollständige Umsetzungen der Olefine zu den Glykolmonoethern. Sollten noch merkliche Mengen an intermediär gebildeten Epoxiden im Endprodukt vorliegen, können diese meist durch einfache Methoden vollständig entfernt werden, beispielsweise durch Abdestillieren oder Ausgasen (bei leicht flüchtigen Epoxiden wie Propylenoxid).
- 35

- Die nachfolgenden Beispiele sollen stellvertretend das
- 40 erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne daß dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre. Die Herstellungsbedingungen, Umsätze und Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Epoxidierungskatalysators

5 In einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) wurden 455 g Tetraethyl-
orthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von
30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren
(250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose,
klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer
10 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt
< 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C
wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g)
abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und
gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l fassenden
15 Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°C/min wurde der verschlossene Autoklav
(Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C
gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkal-
20 tete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert
und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff
wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage
149 g). Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das
im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungs-
25 verlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-
Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb
100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kri-
30 stallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt
zeigte im Infrarotspektrum eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2: Herstellung eines Alkoxylierungskatalysators

35 In einem Becherglas wurden 60,0 g Borsäure in einer aus 343,8 g
Tetraethylammoniumhydroxid (40 Gew.-% in Wasser) und 206,2 g
deionisiertem Wasser hergestellten Lösung aufgelöst. Diese Lösung
gab man in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.
Dazu gab man unter Rühren 550,0 g kolloidales Kiesel sol (Ludox®
40 AS40).

Der Ansatz wurde bei 150°C für die Dauer von 216 Stunden zur Kri-
stallisation gebracht, abgetrennt, mit deionisiertem Wasser nach-
gewaschen und bei 120°C für 24 Stunden getrocknet. Die Auswaage
45 betrug 279 g. Abschließend wurde das Produkt bei 500°C unter Luft
für die Dauer von 5 Stunden zum H-B-β-Zeolith kalziniert.

Beispiel 3: Einstufige Herstellung eines Glykolmonoethers aus Propen und Methanol

In einem 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g
5 Titansilikalitpulver aus Beispiel 1 sowie 1,5 g Zeolith H-ZSM-5
eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetprüher ge-
rührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abge-
kühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der
Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 30 g 30 gew.-%ige Wasserstoffper-
10 oxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei
0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzen-
trifugiert und die Lösung gaschromatographisch untersucht. Der
Gehalt an Propylenoxid betrug 9,7 Gew.-%, der Gehalt an Methoxy-
propanolen 8,2 Gew.-%

15

Beispiel 4: Einstufige Herstellung eines Glykolmonoethers aus Propen und Ethanol

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Ethanol und 1,5 g
20 Titansilikalitpulver aus Beispiel 1 sowie 1,5 g Zeolith H-ZSM-5
eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetprüher ge-
rührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abge-
kühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glas-
autoklav auf 0°C erwärmt und 30 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxid-
25 lösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C
unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentri-
fugiert und die Lösung gaschromatographisch untersucht. Der
Gehalt an Propylenoxid betrug 4,5 Gew.-%, der Gehalt an Ethoxy-
propanolen 2,2 Gew.-%.

30

Beispiel 5: Einstufige Herstellung eines Glykolmonoethers aus Propen und Butanol

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Butanol und 1,5 ml
35 Titansilikalitpulver aus Beispiel 1 sowie 1,5 g H-B-β-Zeolith aus
Beispiel 2 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnet-
prüher gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf
-30°C abgekühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde
der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 30 g 30 gew.-%ige Wasser-
40 stoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde
5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator
abzentrifugiert und die Lösung gaschromatographisch untersucht.
Der Gehalt an Propylenoxid betrug 0,3 Gew.-%, der Gehalt an
Butoxypropanolen 3,8 Gew.-%.

45

8

Beispiel 6: Einstufige Herstellung eines Glykolmonoethers aus Propen und Ethanol

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Ethanol und 1,5 ml
5 Titansilikalitpulver aus Beispiel 1 sowie 1,5 g polymerer, saurer
Kationenaustauscher (Lewatit®, Fa. Bayer) eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetprüher gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt
10 und 30 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert.
Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt.
Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und die Lösung gas-
chromatographisch untersucht. Der Gehalt an Propylenoxid betrug
4,5 Gew.-%, der Gehalt an Ethoxypropanolen 2,2 Gew.-%.

15

Vergleichsbeispiel A: Einstufige Herstellung eines Glykolmonoethers aus Propen und Methanol

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g
20 Titansilikalitpulver aus Beispiel 1 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetprüher gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 5,8 g Propen wurden auf-
gepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 32 g
30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reak-
25 tionsmischung wurde 2 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und die Lösung gas-
chromatographisch untersucht. Der Gehalt an Propylenoxid betrug
8,65 Gew.-%, der Gehalt an Methoxy-2-propanol 0,04 Gew.-% und der
Gehalt an Methoxy-3-propanol 0,09 Gew.-%.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glykolmonoethern aus Olefinen,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine mit einem Epoxidierungsreagenz bei gleichzeitiger Anwesenheit von hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen an einer Mischung aus Epoxidierungskatalysatoren und Alkoxylierungskatalysatoren umsetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidierungskatalysatoren in der Katalysatormischung titanhaltige Silikate oder titan-, vanadium-, germanium- oder zinnhaltige Zeolithe, insbesondere Titan- oder Vanadium-
15 silikalite mit Zeolith-Struktur mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL-, BEA-, MTW-, TON-, FER- oder MFI/MEL-Mischstruktur, einsetzt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkoxylierungskatalysatoren in der Katalysatormischung saure Katalysatoren in Form von Mineralsäuren oder von festen sauren Heterogenkatalysatoren oder feste basische Katalysatoren einsetzt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als saure Alkoxylierungskatalysatoren in der Katalysatormischung feste saure Heterogenkatalysatoren auf Basis von geträgerten Mineralsäuren, polymeren sauren Ionenaustauscherharzen, Kompositen aus sauren Ionenaustauscherharzen in anorganischen Materialien, sauren Metalloxiden oder sauren Zeolithen einsetzt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als basische Alkoxylierungskatalysatoren in der Katalysatormischung feste basische Katalysatoren auf Basis von Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden oder -hydroxiden, geträgerten Basen, polymeren basischen Ionenaustauscherharzen, Dendrimeraminen, Talciten oder Hydrotalciten einsetzt.

40

45

10

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxidierungsreagenz wäßriges Wasserstoffperoxid oder eine Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung einsetzt.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkanole, C₅- bis C₈-Cycloalkanole oder C₇- bis C₂₀-Arylalkanole einsetzt.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefine solche mit 2 bis 30 C-Atomen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen einsetzt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefine lineare oder verzweigte C₂- bis C₅-Alkene, insbesondere Propen, einsetzt.
- 20 10. Katalysatormischung zur einstufigen Epoxidierung und Alkoxylierung von Olefinen aus 1 bis 99 Gew.-Teilen Epoxidierungskatalysatoren und 99 bis 1 Gew.-Teilen festen Alkoxylierungskatalysatoren.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 98/02281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C43/13 C07C41/05 B01J29/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 252 556 A (BP CHEMICALS) 12 August 1992 see page 2, line 6 - page 5, line 30; examples 3,4 ---	1-3,6-9
X	DE 19 24 672 A (HALCON INTERNATIONAL) 3 September 1970 see page 3, line 10 - page 8 ---	1,3,5, 7-9
X	DE 12 76 621 B (HALCON INTERNATIONAL) 5 September 1968 see the whole document ---	1,3,5, 7-9
A	EP 0 100 118 A (ANIC) 8 February 1984 see claims; examples ---	1-9
A	EP 0 266 825 A (ENIRICERCHE) 11 May 1988 see examples 10,11 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 1998

Date of mailing of the international search report

27/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02281

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2252556	A	12-08-1992	NONE	
DE 1924672	A	03-09-1970	BE 732938 A FR 2008481 A JP 49025247 B NL 6906922 A	12-11-1969 23-01-1970 28-06-1974 18-11-1969
DE 1276621	B		BE 671198 A FR 1462492 A GB 1122800 A NL 6514129 A	21-04-1966 23-02-1967 10-05-1966
EP 100118	A	08-02-1984	CA 1194039 A DK 341383 A JP 1663734 C JP 3021533 B JP 59042334 A US 4476327 A	24-09-1985 29-01-1984 19-05-1992 22-03-1991 08-03-1984 09-10-1984
EP 266825	A	11-05-1988	CA 1303592 A DK 548087 A JP 2529117 B JP 63112412 A MX 169590 B RU 2012396 C	16-06-1992 23-04-1988 28-08-1996 17-05-1988 14-07-1993 15-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02281

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C43/13 C07C41/05 B01J29/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 252 556 A (BP CHEMICALS) 12. August 1992 siehe Seite 2, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 30; Beispiele 3,4 ---	1-3,6-9
X	DE 19 24 672 A (HALCON INTERNATIONAL) 3. September 1970 siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 8 ---	1,3,5,7-9
X	DE 12 76 621 B (HALCON INTERNATIONAL) 5. September 1968 siehe das ganze Dokument ---	1,3,5,7-9
A	EP 0 100 118 A (ANIC) 8. Februar 1984 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
A	EP 0 266 825 A (ENIRICERCH) 11. Mai 1988 siehe Beispiele 10,11 -----	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhafte erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02281

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2252556	A	12-08-1992	KEINE	
DE 1924672	A	03-09-1970	BE 732938 A	12-11-1969
			FR 2008481 A	23-01-1970
			JP 49025247 B	28-06-1974
			NL 6906922 A	18-11-1969
DE 1276621	B		BE 671198 A	21-04-1966
			FR 1462492 A	23-02-1967
			GB 1122800 A	
			NL 6514129 A	10-05-1966
EP 100118	A	08-02-1984	CA 1194039 A	24-09-1985
			DK 341383 A	29-01-1984
			JP 1663734 C	19-05-1992
			JP 3021533 B	22-03-1991
			JP 59042334 A	08-03-1984
			US 4476327 A	09-10-1984
EP 266825	A	11-05-1988	CA 1303592 A	16-06-1992
			DK 548087 A	23-04-1988
			JP 2529117 B	28-08-1996
			JP 63112412 A	17-05-1988
			MX 169590 B	14-07-1993
			RU 2012396 C	15-05-1994